

PAT-NO: JP409175801A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09175801 A

TITLE: ACTIVE OXYGEN GENERATING AGENT AND
GENERATING METHOD FOR
ACTIVE OXYGEN USING THE SAME

PUBN-DATE: July 8, 1997

INVENTOR- INFORMATION:

NAME
MORITA, KENICHI
OTSUKA, SHIGERU
SAITO, KIYOSHI

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MORITA KENICHI	N/A

APPL-NO: JP07338347

APPL-DATE: December 26, 1995

INT-CL (IPC): C01B013/02, C08G073/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an active oxygen generating agent containing a polyaniline, not developing the issue of environmental pollution, and capable of easily generating the active oxygen at a low cost.

SOLUTION: This active oxygen generating agent contains a polyaniline. As the polyaniline, at least one of the polyanilines expressed by formula I to IV (in the formulas, A is a negative ion) is preferably used because of having a good active oxygen generating efficiency, etc. By bringing

the active oxygen generating agent into contact with a liquid containing a dissolved oxygen (e.g.; tap water and well water), the active oxygen is generated. In the active oxygen generating agent, e.g. a powder of an activated carbon, a zeolite, etc., a carbon powder, an electric conductive fiber, etc., are allowed to be blended besides the polyaniline.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-175801

(43)公開日 平成9年(1997)7月8日

(51)Int.Cl.⁵
C 01 B 13/02
C 08 G 73/02

識別記号 庁内整理番号
NTB

F I
C 01 B 13/02
C 08 G 73/02

技術表示箇所
B
NTB

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願平7-338347
(22)出願日 平成7年(1995)12月26日
特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年9月15日
社団法人電気化学協会発行の「1995年電気化学秋季大会
講演要旨集」に発表

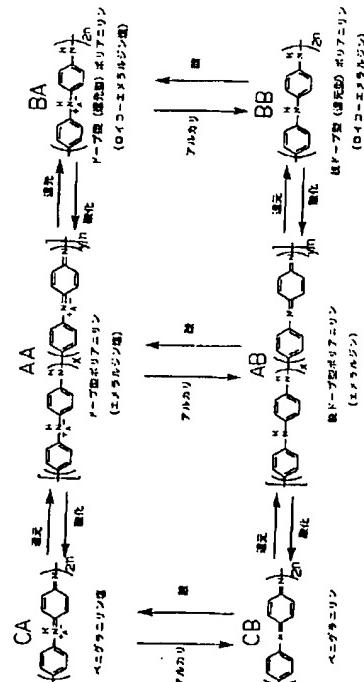
(71)出願人 595181818
森田 健一
神奈川県藤沢市片瀬山3丁目12番地の5
(72)発明者 森田 健一
神奈川県藤沢市片瀬山3丁目12番地の5
(72)発明者 大塚 茂
埼玉県大宮市砂町1683番地の5
(72)発明者 齋藤 淩
千葉県松戸市小根本108番地の2 小根本コ
ンド101
(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外2名)

(54)【発明の名称】 活性酸素発生剤およびそれを用いた活性酸素発生方法

(57)【要約】

【課題】、ポリアニリンを含有する活性酸素発生剤を用いることにより、特殊な装置を必要とせず、環境汚染の発生を防止しつつ、容易に活性酸素を発生させる。

【解決手段】 アニリンを酸性水溶液に溶解し、これにアンモニウムペルオキシジスルファート等の酸化剤を加えて重合し、ポリアニリンを作製する。そして、これをアルカリ物質で中和したり、還元剤で還元すると、図1に示す、ドープ型ポリアニリン(AA), 脱ドープ型ポリアニリン(AB), ドープ型(還元型)ポリアニリン(BA), 脱ドープ型(還元型)ポリアニリン(BB)の4種類のポリアニリンを得ることができる。そして、このポリアニリンを含有する活性酸素発生剤を、酸素が溶存する水に投入し攪拌すると、上記ポリアニリンが溶存酸素を活性化させて活性酸素が発生する。



3

還元型のいずれであってもよい。また、このポリアニリンは、芳香環上にアルキル基等の基で置換されていてもよい。また、硫酸、塩酸等のプロトン酸やルイス酸によってドープされたもの、または脱ドープされたもののいずれも用いることが可能である。また、ポリアニリンの重合度にも制限はない。

【0014】このポリアニリンは、酸化剤を用いる化学的合成法および電気化学的合成法等の従来公知の方法によって製造することができる。上記化学的合成法における酸化剤としては、過硫酸塩、ルイス酸等の公知の酸化剤を用いることができる。

【0015】そして、このポリアニリンの好ましい具体例は、先に述べた通りであるが、これを図1に基づき詳細に説明するとつぎのとおりである。

【0016】図示のように、通常の化学的合成法では、酸性水溶液にアニリンを溶かし、それに酸化剤を加え重合するので、ドープ型ポリアニリン(AA)ができる。そして、これをアルカリを用いて中和すると脱ドープ型ポリアニリン(AB)となる。これら2つのポリアニリン(AA, AB)は、後に示す還元型のものと区別することから酸化型ポリアニリンと呼ばれることがある。また、上記ABは、別名エメラルジンとも呼ばれ、AAはその塩である。そして、これら酸化ポリアニリン(AA, AB)は、電気化学的還元あるいはヒドラジンなどの弱い還元剤で容易に還元され、同図に示すBAまたはBBの構造となる。通常、ポリアニリン中には、酸化型(AA, AB)のものと還元型(BA, BB)のものがそれぞれ約50%ずつ存在すると言われている。なお、上記BBは、別名ロイコエメラルジンと呼ばれ、BAはその塩である。還元型ポリアニリン(BAまたはBB)は、空気中に放置すると自動的に酸化されてポリアニリンとなる。そして、ポリアニリンは、空気中に放置しても変化しないが、さらに酸化すると、酸化型ポリアニリン(AA, AB)において x/y の比が小さくなつたもの、すなわち、還元型が減少し酸化型がふえたポリアニリンが生成し、さらに強く酸化するとペリグラニリン(CB)やその塩(CA)となる。なお、本発明等は、これらCBやCAも活性酸素を発生させることを確認している。また、図1において、繰返し単位のnは、一般には2~1000であり、好適には10~500である。

【0017】本発明の活性酸素発生剤において、上記ポリアニリンの他に、例えば、活性炭やゼオライトなどの粉体を配合してもよい。また、その他の添加剤として、例えば、炭素粉末や導電纖維があげられる。そして、このように添加剤を使用する場合は、ポリアニリンの含有割合は、活性酸素発生剤全体に対し、通常、1~100重量%であり、好適には10~70重量%である。また、本発明の活性酸素発生剤は、その形態を限定するものではなく、例えば、粉末状であってもペレット状であ

4

ってもよい。また、カーボン纖維のような導電纖維表面に膜状にポリアニリンを付着させたものでもよい。

【0018】つぎに、本発明の活性酸素発生方法について説明する。この方法は、酸素が溶存する液体と上記本発明の活性酸素発生剤とを接触させるという方法である。

【0019】本発明に用いられる液体は、通常、殺菌対象となるものであり、一般的には水である。この水は、酸素が溶存していれば特に制限するものではなく、例えば、水道水、井戸水、わき水、純水などがあげられる。また、生理食塩水、緩衝溶液などの電解質やその他の可溶性物質を含むものであってもよい。そして、水以外の液体としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ピリジン等があげられる。これらの液体は、通常、空気中の酸素が溶存している。この溶存割合は、通常、5~500 ppmである。

【0020】そして、上記液体と本発明の活性酸素発生剤とを接触させる方法は、特に制限するものではない。例えば、上記液体に、粉末状あるいはペレット状の本発明の活性酸素発生剤を投入して攪拌する方法や、多孔質部材に本発明の活性酸素発生剤を担持させ、これに上記液体を通して連続的に活性酸素を発生させる方法等があげられる。

20 また、この他に、導電性織物あるいはフェルト状部材に本発明の活性酸素発生剤を担持させ、還元電位を印加しながら、これに上記液体を通し、連続的に活性酸素を発生させる方法等があげられる。

【0021】そして、活性酸素をより多く発生させる手段としては、空気や酸素含有量の多い気体を上記液体に供給する方法や、繰り返しポリアニリンと接触させる方法、酸化型ポリアニリンを還元しながら接触させる方法等があげられる。また、本発明の活性酸素発生剤は、一度使用した後、ろ過後乾燥すると、活性酸素発生機能が復活し、繰返し使用することができ、コスト的に有利である。

【0022】このようにして、上記液体中において活性酸素を発生させることができると、この活性酸素発生のメカニズムについて、本発明者らは、つぎのように推察している。

【0023】すなわち、上記液体と本発明の活性酸素発生剤とを接触させると、上記液体中の酸素が本発明の活性酸素発生剤中のポリアニリンから電子を一個受けとり、スーパーオキシド($\cdot O_2^-$)となる。この場合、上記ポリアニリンは、電子を一個失い、酸化構造が増えた構造となる。

【0024】なお、先に述べたように、活性酸素の発生に使用した本発明の活性酸素発生剤をろ過後乾燥すると上記活性が復活するが、この理由は不明である。しかし、上記本発明者らが推察するメカニズムが正しいとすると、酸化構造が増えたポリアニリンが、なんらかの理由でもとの構造のポリアニリンにもどることになる。ま

50

た、酸化構造の増えたポリアニリンは、前述の電気化学的方法やヒドラジンなどの還元剤による方法で容易に還元され、これによりもとの構造のポリアニリンあるいは還元型ポリアニリンにすることもできる。

【0025】

【実施例】つぎに、実施例について説明する。まず、実施例に用いるポリアニリンの合成を行った。

【0026】(ポリアニリンの合成1) 1°Cに冷却した、アンモニウムペルオキシジルファート183.4 gを含む1N塩酸水溶液800m1を、同じく1°Cに冷却しアニリン74.4 gを含む1N塩酸水溶液1200m1中に、窒素雰囲気下で攪拌しながら1分以上かけて加え、さらに、5°Cで1時間30分攪拌し反応を行なった。反応後、沈殿物を沪別し、1N塩酸で洗浄しドーパント率(プロト化率)が42%のポリアニリンを得た。なお、これらの一連の操作において、塩酸に代えて硫酸を用いることもできる。

【0027】つぎに、このポリアニリンを1重量%炭酸ナトリウム水溶液に懸濁させ、pHを8以上に保ちながら15時間攪拌を続けた後、沈殿物を沪別し、さらに1重量%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、乾燥してドーパント率0%のポリアニリン(粉末状)を得た。これは、図1に示すABに相当するものである。

【0028】(ポリアニリンの合成2) 上記ポリアニリンの合成1と同様にして、ドーパント率42%のポリアニリンを得た後、さらに、1N塩酸水溶液中に懸濁させ、15時間攪拌を続けた後1N塩酸水溶液で洗浄し、減圧乾燥してドーパント率100%のポリアニリン(粉末状)を得た。これは、図1に示すAAに相当するものである。

【0029】(ポリアニリンの合成3) 上記ポリアニリンの合成1と同様にして、ドーパント率0%のポリアニリンを得た。そして、このポリアニリンをヒドラジン2水和物の20体積%のメタノール溶液中に添加し、3時間攪拌した。そして、この溶液中の沈殿物をろ過した後洗浄し、さらに減圧下で乾燥して還元型ポリアニリン(粉末状)を得た。このポリアニリンは、図1に示すBに相当するものである。

【0030】(ポリアニリンの合成4) アニリン0.1M、硫酸0.5M、硫酸ナトリウム0.2Mおよびピリジン0.3Mを含む水溶液に、作用極として白金板を、対極としてステンレス板、また参考電極として、標準カロメロ電極を用い、作用極に0.7V vs SCEを40分間印加した。この結果、上記白金板上に緑色のポリアニリンの膜が生成した。この膜をよく水洗したのち、硫酸0.5Mおよび硫酸ナトリウム0.2Mを含む水溶液に浸漬し、0V vs SCEを印加した。この結果、淡い黄色の還元型ポリアニリン膜が生成した。このポリアニリンは、図1に示すBAに相当するものである。

【0031】(ポリアニリンの合成5) ポリアニリン1gをN-メチルピロリドン(N-Methylpyrrolidone)100m1および酢酸5m1の混合液に溶かした。これに、m-クロロバーベンゾイックアシッド(m-Chloropbenzoic acid)0.75gを酢酸10m1に溶かした溶液を少しづつ加え1時間攪拌した。そして、得られた沈殿を沪過しアセトンでよく洗った。この結果、図1のAAにおいて、x/yの比が小さくなったポリアニリンが得られた。

【0032】

【実施例1】ポリアニリンとして、ドープ型ポリアニリン(AA)および脱ドープ型ポリアニリン(AB)を用い、これらを水(イオン交換水)にそれぞれ量を変えて添加し、25°Cで攪拌した。この攪拌時間は、10分間および21時間の二通りとした。そして、上記水中において発生した活性酸素の量を過酸化水素の生成量を指標にして調べた。なお、過酸化水素を指標としたのは、不均化反応により活性酸素(過酸化水素を除く)から過酸化水素が生成するという原理に基づくものである。また、過酸化水素の定量は、電気化学的方法により行った。具体的には、8本のミクロホール電極(K.Morita and Y.Shimizu, Anal.Chem., 61, 159(1989))を同時に用いて測定し、定電位で測定する場合は、-0.6Vでの水への還元電流値と、+0.9Vでの酸素への酸化電流値の両値の絶対値の平均値を用いた。

【0033】この測定の結果を、図2のグラフ図に示す。同図において、横軸はポリアニリンの水に対する割合(重量%)、縦軸は生成した過酸化水素の濃度(ppm)である。図示のように、ポリアニリンの添加量を多くするにしたがい、過酸化水素の生成量は多くなることがわかる。また、攪拌時間を長くすると、過酸化水素の生成量が多くなることも確認された。しかし、ドープ型と脱ドープ型との差は認められなかった。

【0034】つぎに、上記測定において活性酸素(過酸化水素を除く)の存在を、以下の方法により実際に確認した。なお、この方法において、活性酸素は不安定であることから、これを安定化するために、スピントラップ剤である5-ジメチル-1-ピロリン-N-オキシド(DMPO)を用いた。すなわち、まず、精製水に0.09MのDMPOを加えた。この水溶液1.5m1にポリアニリン粉末試料0.0225gを加え、約10分攪拌した。それを沪過した水溶液を用いESR(エレクトロンスピントル)スペクトルを測定した。

【0035】この結果を図3のグラフに示す。図示のように、上記測定において、ヒドロキシラジカル(·OH)アダクトのスペクトルが確認された。なお、ヒドロキシラジカルアダクトは、スーパー・オキシドのアダクトを経て生成することが知られている。

【0036】

50 【実施例2】イオン交換水10m1に還元型ポリアニリ

ン (B B) 0.1 g を加えて 24 時間攪拌したのち、実施例 1 と同様に過酸化水素の生成量を測定した。その結果、過酸化水素濃度は 32 ppm であった。また、酸化型ポリアニリン (A B) や上記ポリアニリン合成で得たポリアニリンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、それぞれ過酸化水素の生成量を測定した。その結果、酸化型ポリアニリン (A B) を用いた場合の過酸化水素濃度は 10 ppm であり、上記合成 5 のポリアニリンを用いた場合の過酸化水素濃度は 4 ppm であった。

【0037】

【実施例 3】実施例 1において、水に純酸素を吹き込みながら実験を行なった結果、実施例 1 よりも、約 5 倍の量の過酸化水素の発生を認めた。

【0038】

【実施例 4】イオン交換水に代えて、pH 7 に調整したリン酸緩衝液（リン酸ナトリウムを含む）および硫酸カリウム溶液 (0.4 M の K_2SO_4 を含む) を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、過酸化水素の生成量を測定した。この結果、実施例 1 とほぼ同じ結果を得た。

【0039】

【実施例 5】還元型ポリアニリン (B A) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして過酸化水素の生成量を測定し

た。その結果、各測定点において、実施例 1 の場合より多い過酸化水素が生成した。

【0040】

【発明の効果】以上のように、本発明の活性酸素発生剤は、酸素が溶存する液体と接触させるだけで、特殊な装置等や操作を必要とせず、容易に酸素を発生させることができるものである。また、本発明の活性酸素発生剤は、一度使用しても、これを済過して乾燥すれば、活性が復活し、再度使用が可能となる。そして、本発明の活性酸素発生剤では、環境汚染の問題が生じるおそれもない。これらのことから、本発明の活性酸素発生剤を用いれば、環境汚染の問題、操作の煩雑さの問題およびコスト的な問題等の従来の問題を解決することが可能となる。

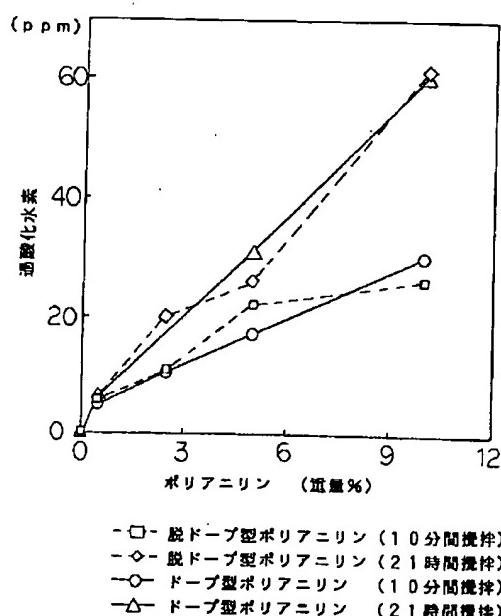
【図面の簡単な説明】

【図 1】ポリアニリンの酸化および還元の変化を示す説明図である。

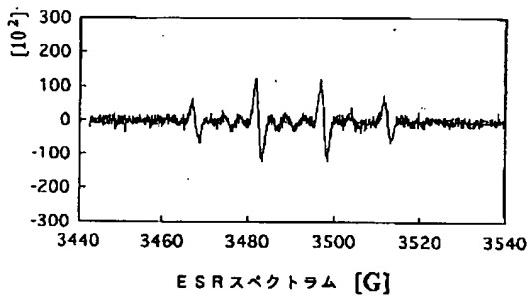
【図 2】本発明の一実施例におけるポリアニリンの量および攪拌時間と過酸化水素の生成量の関係を示すグラフである。

【図 3】上記実施例において、ESRスペクトラムを測定した結果を示すグラフである。

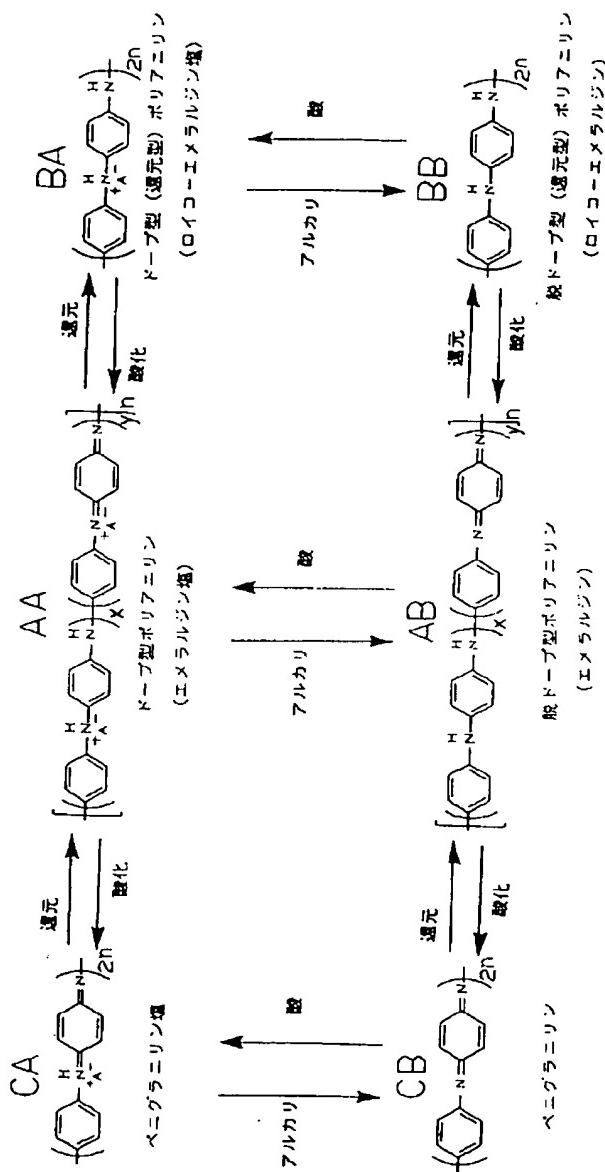
【図2】



【図3】



【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成8年5月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】また、本発明において、活性酸素とは、通常の酸素に比べて著しく活性が高く化学反応を起こしやすい酸素をいい、具体的には、一重項酸素、スーパーオキシドアニオンラジカル($\cdot\text{O}_2^-$)、ヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)、パーキドロキシラジカル($\cdot\text{OOH}$)をいう。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】図示のように、通常の化学的合成法では、酸性水溶液にアニリンを溶かし、それに酸化剤を加え重合するので、ドープ型ポリアニリン(AA)ができる。

そして、これをアルカリを用いて中和すると脱ドーフ型ポリアニリン（AB）となる。これら2つのポリアニリン（AA, AB）は、後に示す還元型のものと区別することから酸化型ポリアニリンと呼ばれることもある。また、上記ABは、別名エメラルジンとも呼ばれ、AAはその塩である。そして、これら酸化ポリアニリン（AA, AB）は、電気化学的還元あるいはヒドラジンなどの弱い還元剤で容易に還元され、同図に示すBAまたはBBの構造となる。通常、ポリアニリン中には、酸化型（AA, AB）のものと還元型（BA, BB）のものとがそれぞれ約50%ずつ存在すると言われている。な

お、上記BBは、別名ロイコエメラルジンと呼ばれ、BAはその塩である。還元型ポリアニリン（BAまたはBB）は、空気中に放置すると自動的に酸化されてポリアニリンとなる。そして、ポリアニリンは、空気中に放置しても変化しないが、さらに酸化すると、酸化型ポリアニリン（AA, AB）において x/y の比が小さくなつたもの、すなわち、還元型が減少し酸化型がふえたポリアニリンが生成し、さらに強く酸化するとペリグラニリン（CB）やその塩（CA）となる。なお、図1において、繰返し単位のnは、一般には2~1000であり、好適には10~500である。

【手続補正書】

【提出日】平成8年9月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】図示のように、通常の化学的合成法では、酸性水溶液にアニリンを溶かし、それに酸化剤を加え重合するので、ドーフ型ポリアニリン（AA）ができる。そして、これをアルカリを用いて中和すると脱ドーフ型ポリアニリン（AB）となる。これら2つのポリアニリン（AA, AB）は、後に示す還元型のものと区別することから酸化型ポリアニリンと呼ばれることもある。また、上記ABは、別名エメラルジンとも呼ばれ、AAはその塩である。そして、これら酸化ポリアニリン（AA, AB）は、電気化学的還元あるいはヒドラジンなどの弱い還元剤で容易に還元され、同図に示すBAまたはBBの構造となる。通常、ポリアニリン中には、酸化型のものと還元型のものがそれぞれ約50%ずつ存在すると言われている。なお、上記BBは、別名ロイコエメラルジンと呼ばれ、BAはその塩である。還元型ポリアニリン（BAまたはBB）は、空気中に放置すると自動的に酸化されてポリアニリンとなる。そして、ポリア

ニリンは、空気中に放置しても変化しないが、さらに強く酸化するとペリグラニリン（CB）やその塩（CA）となる。なお、図1において、繰返し単位のnは、一般には2~1000であり、好適には10~500である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】削除

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】

【実施例2】イオン交換水10mlに還元型ポリアニリン（BB）0.1gを加えて24時間攪拌したのち、実施例1と同様に過酸化水素の生成量を測定した。その結果、過酸化水素濃度は32ppmであった。また、酸化型ポリアニリン（AB）を用いた以外は、実施例1と同様にして、過酸化水素の生成量を測定した。その結果、酸化型ポリアニリン（AB）を用いた場合の過酸化水素濃度は10ppmであった。